

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1017 U.S. PTO  
09/918648  
08/01/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月 3日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-235580

出 願 人

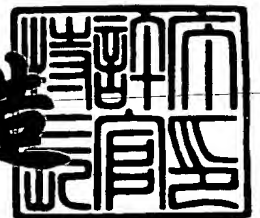
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2001年 4月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3036824

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2000-079

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 29/14

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 二宮 暎之

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 俊雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 岩本 淳

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 宮下 副武

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 将史

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジトリメチロールプロパンの回収法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残からジトリメチロールプロパンを回収するに際し、蒸留釜残からジトリメチロールプロパンよりも高沸点の成分を除去した後、晶析することを特徴とするジトリメチロールプロパンの回収法。

【請求項 2】 ジトリメチロールプロパンよりも高沸点の成分の除去を薄膜蒸留により行う請求項 1 に記載のジトリメチロールプロパンの回収法。

【請求項 3】 晶析する際の溶媒に水を用いる請求項 2 に記載のジトリメチロールプロパンの回収法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

本発明は、トリメチロールプロパンの製造装置において副生するジトリメチロールプロパン（以下 d i -TMP と略す）を回収する方法に関するものである。d i -TMP はポリアクリレート、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン、アルキッド樹脂、合成潤滑油等の原料として有用である。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

【発明の属する技術分野】

トリメチロールプロパン（以下、TMP と称す）は工業的に塩基性触媒下、ノルマルブチルアルデヒド（以下、NBD と称す）とホルムアルデヒドとのアルドール縮合及び交叉カニッツアロ反応によって製造される（米国特許第 3, 0 9 7, 2 4 5 号等）。d i -TMP は TMP を製造する際の副生物として生成し、これを回収することにより得られる。

すなわち、NBD とホルムアルデヒドとの反応生成液を濃縮後または濃縮せずに溶媒を用いて抽出することで実質的に蟻酸ソーダを含まない TMP 抽出液（粗

TMP) が得られる。これを高真空下の蒸留で精製すると、蒸留釜残中にはTMPが1～10%、di-TMPが20～50%含まれている。

特開昭47-30611号には、この釜残から酢酸エチルを用いた晶析でdi-TMPを精製する方法が記載されている。また特開昭49-133311号には、ギ酸ソーダの存在下、水溶媒により晶析する方法が記載されている。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

粗TMPの蒸留釜残からの再結晶操作でdi-TMPを得る際に、特開昭47-30611号のように、酢酸エチル等の有機溶媒を用いると高純度のdi-TMPを得ることができない。

また、特開昭49-133311号のように、水を用いた晶析方法では、蒸留釜残が着色している場合、着色成分をほとんど取り除くことができない。

これらの方法ではこのため高純度のdi-TMPを得るために繰り返しの再結晶工程を必要とし工業的に不利である。また近年di-TMPは更に高純度のものが要求されている。

本発明の目的は、TMP製造における粗TMPの蒸留釜残よりdi-TMPを分離回収する際に、着色成分を除去し、高純度のdi-TMPを得る方法を提供することである。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、高純度のdi-TMPが得られない原因は、粗TMPの蒸留釜残中に含まれているTMP2分子とホルムアルデヒドとの直鎖状ホルマール（以下、bis-TMPと称す）が晶析により分離されないためであり、着色成分はdi-TMPよりも高沸点の化合物であることから、薄膜蒸留などによって予め蒸留釜残からdi-TMPより高沸点の成分を除去した後、晶析することにより、着色が無く、高純度のdi-TMPが得られることを見出し、本発明に到達した。

#### 【0005】

すなわち本発明は、塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒ

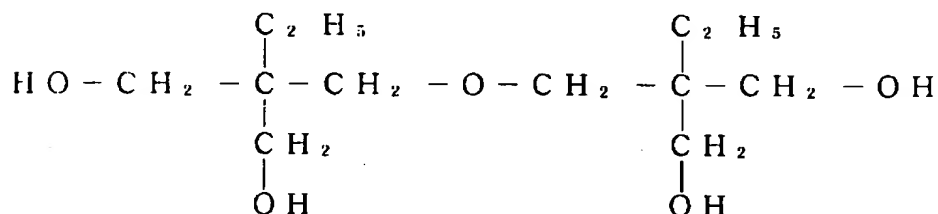
ドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残からジトリメチロールプロパンを回収するに際し、蒸留釜残からジトリメチロールプロパンよりも高沸点の成分を除去した後、晶析することを特徴とするジトリメチロールプロパンの回収法である。

【0006】

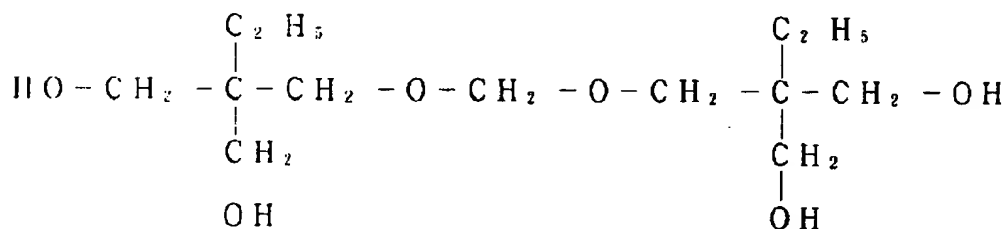
【発明の実施の形態】

本発明の製品であるジトリメチロールプロパン（di-TMP）は化1、ビストリメチロールプロパン（bis-TMP）は化2で表される。

【化1】



【化2】



【0007】

本発明でのNBDとホルムアルデヒドとの反応液からのTMPの分離には、反応生成液を濃縮後または濃縮せずに、溶媒を用いて抽出することにより実質的に蟻酸ソーダを含まないTMP抽出液（粗TMP）が得られる。

TMPを抽出する際の溶媒としては、酢酸ブチル、酢酸エチル等の脂肪族エステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン等の脂肪族ケトン、イソブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコールおよびシクロヘキサノール等のアルコール類、イソブチルアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド等のアルデヒド類などが挙げられ、これらの混合溶媒を用いることもできる。

NBDとホルムアルデヒドとの反応液からTMPを抽出して得られた粗TMPを高真空下の蒸留で精製することで、TMP製品と蒸留釜残とに分離され、この蒸留釜残からdi-TMPを回収する。

## 【0008】

本発明では、まず該釜残からdi-TMPよりも高沸点の成分を除去する。その際、薄膜蒸留によりdi-TMPを留出させることが効率的である。薄膜蒸留をする時の温度は120～280℃、好ましくは160～250℃である。また、圧力は5～200Pa、好ましくは13～130Paである。薄膜蒸留をする時の温度は低いほど留出側のdi-TMPに対するbis-TMPの比率が小さくなり、着色成分の除去効率も向上する。

## 【0009】

次に留出分を晶析法により精製する。ここで使用する溶媒としては水が好ましい。これは最も効率良くdi-TMPとbis-TMPを分離することができるためである。また、薄膜蒸留の留出分中にbis-TMPがほとんど含有されないときは、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪族エステル、アセトン、メチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトン、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール等の脂肪族アルコールの様な有機溶媒を用いて晶析を行うことも可能である。

この留出分の中に多量のTMPが含まれている場合、これを蒸留で除去・回収することができる。

溶媒の使用量は、留出分に対し、0.5～10重量倍、好ましくは1～4重量倍である。

## 【0010】

di-TMPの晶析操作は、先ず薄膜蒸留の留出成分と溶媒を透明な溶液が得られるまで加熱混合し、その後攪拌しながらゆっくりと冷却する。通常、60～80℃に加熱し、その後室温程度まで冷却する。より高収率で結晶を得るためには室温よりも低い温度、好ましくは0～1℃まで冷却する。得られた結晶を洗浄し、濾過、遠心分離等によって分離し、乾燥することで、高純度のdi-TMPが得られる。

なお、d i - T M P の晶析時に発生する結晶洗浄液および乾燥時に回収される溶媒は晶析用の溶媒として使用できる。

## 【 0 0 1 1 】

本発明では T M P を留去した蒸留釜残から薄膜蒸留を用いることで、着色成分が効率良く除去される。また、留出分に溶媒を加えて晶析することにより、高純度の d i - T M P を容易に得ることができる。

すなわち本発明では、T M P を留去した蒸留釜残のガードナー色数が 13 程度であっても、薄膜蒸留により全く着色成分を含まない d i - T M P が得られ、晶析により釜残中に含まれる塩成分を完全に除去することができる。

## 【 0 0 1 2 】

## 【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明は、以下の実施例により何ら制限されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例における着色度はハーゼン色数（J I S K - 0 0 7 1 - 1）及びガードナー色数（J I S K - 0 0 7 1 - 2）により測定した。％は重量％である。

## 【 0 0 1 3 】

## 実施例 1

特開平 1 1 - 4 9 7 0 8 号に記載された公知の方法により、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドより T M P を合成した。反応終了後、低沸点である原料や副生物を回収、除去した後、粗 T M P を薄膜蒸発器で蒸留した。得られた釜残の組成は以下の通りであった。

T M P	7. 7 %
d i - T M P	4 4. 8 %
b i s - T M P	2 7. 5 %
その他の有機副産物	2 0. 0 %
塩	3. 0 0 0 - p - p - m
色（ガードナー色数）	1 0

## 【 0 0 1 4 】



上記の釜残を 2 3 5℃、1 3 P a 以下で薄膜蒸留し、d i - T M P よりも高沸成分および塩を除去した。得られた留出成分を 1 8 0℃、1 3 P a 以下で蒸留し、T M P を回収した。この缶出成分 4 9 . 0 g に水 4 9 . 0 g を加え、溶液が透明になるまで加熱攪拌した。これを攪拌しながら 0℃まで 6 時間かけてゆっくりと冷却した。得られた結晶を濾別し、水洗後、乾燥し、5 . 9 g の結晶を得た。この結晶の d i - T M P 純度は 9 5 % であり、該結晶の色はハーゼン色数で 5 0 以下であった。

## 【 0 0 1 5 】

## 比較例 1

製造例の釜残 1 0 0 0 g を酢酸エチル 1 0 0 0 g に加熱しながら溶解した。この溶液を攪拌しながら 2 0℃までゆっくり冷却し、その後しばらく 2 0℃まま攪拌を続けた。6 時間後、得られた結晶を濾別し、酢酸エチル 1 0 0 0 g で十分に洗浄した後、乾燥し、5 2 0 g の結晶を得た。得られた結晶は d i - T M P が 5 7 %、b i s - T M P が 3 9 % であった。また、該結晶の色はハーゼン色数で 1 5 0 程度であった。

## 【 0 0 1 6 】

## 【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明により、T M P を精製する際に生じる蒸留釜残を d i - T M P より高沸点の成分を除去した後、晶析することで、高純度の d i - T M P が得られる。

本発明により着色成分を含まない高純度の d i - T M P を容易に得ることができ、ポリアクリレート、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン、アルキッド樹脂、合成潤滑油等の原料として有効に用いられることから、本発明の工業的意義は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残から高純度のジトリメチロールプロパンを回収する。

【解決手段】 蒸留釜残からジトリメチロールプロパンよりも高沸点の成分を除去した後、晶析する。

【選択図】 無

特2000-235580

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-235580
受付番号	50000987608
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 8月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 8月 3日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社